

昭 54.11.26 発行

特許法第17条の2による補正の掲載

昭和48年特許願第128598号(特開昭
50-78583号 昭和50年6月26日
発行公開特許公報 50-786 号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

Int.CI ¹	日本分類
B01J 1/04	1309A/1
C08J 3/24	
C02B 11/16	

手続補正書(自発)

昭和54年8月20日

特許庁長官 川原龍雄 殿

1. 事件の表示

特願昭48-128598号

2. 発明の名称

重金属捕集剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
倉敷市酒添1621番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 岡林次男

4. 代理人

倉敷市酒添青江山2045の1
株式会社 クラレ 内
電話 倉敷 0864(23)2271(代表)
(6747) 代理 本多 駿
(東京連絡先)
株式会社クラレ特許部
電話 東京 03(277)3182

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」
特許庁

6. 補正の内容

(1)明細書第17頁第6~7行に記載の「可能である。また△化合物を」を「可能である。また△化合物とβ化合物とを疎水性有機溶剤、例えば灯油等に攪拌しながら添加し、加熱等の手段によつて上記化合物を架橋せしめて球状のものを調整することによって目的の重金属捕集剤を得ることも可能である。さらに△化合物を」と訂正する。

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑮ 特開昭 50-78583

⑯ 公開日 昭50(1975)6.26

⑰ 特願昭 48-128598

⑱ 出願日 昭48(1973)11.14

審査請求 未請求 (全9頁)

序内整理番号 6462 26

7433 4A

7188 45

7148 4A

⑲ 日本分類

1301F1

2601F2

1301A21

91 C91

⑳ Int.CI²

B01J 1/04

C08J 3/24

C02B 1/16

特許願

昭和48年11月14日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

重金属捕集剤

2. 発明者

大阪市福島区1660

美原 治

(姓か2名)

3. 特許出願人

大阪市福島区1621番地

(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 仙石義

4. 代理人

大阪市北区梅田8番地 新阪急ビル

株式会社 クラレ 内
電話 大阪 06 (346) 1351 (代表)

(6747) 代理士 木多堅
(東京連絡先)
株式会社 クラレ 東京支社支社長付
電話 東京 03 (272) 0311 (代表)



明細書

1. 発明の名称

重金属捕集剤

2. 特許請求の範囲

カルボキシル基またはその塩類、あるいはカルボキシル基またはその塩類を生成しうる基を含有する環合体を、エポキシ化合物、多価アミン類、多価アルコール類、アミノアルコール類、多価イソシアネート類および多価ハロヒドリン類よりなる化合物群より選ばれた1種または2種以上の化合物を用いて架橋せしめることを特徴とする重金属捕集剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明はカルボキシル基またはその塩類、あるいはカルボキシル基またはその塩類を生成しうる基をもつ環合体を架橋せしめた、種々の有害な重金属イオンを含む水溶液、とくに産業排水からこれらの重金属イオンを除去しうる重金属捕集剤に関するものである。

最近産業排水による環境汚染が社会上大きな問

題になるとともに、各種産業排水中の重金属イオンを効率よく除去し、回収する方法を確立することが広く要望されている。

従来行なわれてきた水溶液中の重金属イオンを除去する方法として代表的なものをおければ、苛性ソーダや消石灰等を加え、重金属イオンを水酸化物として沈殿除去する中和法や、硫化水素を排水中に吹き込み、硫化物として除去する硫化法、凝集剤による凝集沈殿法、活性炭またはイオン交換樹脂による吸着法等、処理方法には数種類あるが、排水中の重金属イオンを完全に除去することは非常にむつかしく、より完全な処理方法が望まれているのが現状である。

これら従来法に見られる共通した欠点は、中和法や硫化法、凝集沈殿処理法等により生ずるスラッジは膨潤し嵩高となり、沪過、脱液が非常に困難であり、処理施設に要する費用が高く、かつ広いスペースを必要とすること、およびすでに汚染された環境を回復することや、生物体に無害になるまで除去することは事实上困難な点にある。ま

たイオン交換樹脂などを用いる方法は、いずれも選択性を欠くこと、再分離が困難なこと、交換容量が小さいこと、耐久性が乏しいこと、非常に高価であることなどが挙げられ、商業的に利用し、実用上満足しうるような重金属捕集剤および捕集方法は未だ開発されていないようである。

本発明者らは水溶液中の重金属イオンを効果的に吸着し得る吸着剤につき研究検討した結果本発明に到達した。

すなわち、本発明はカルボキシル基またはその塩類、あるいはカルボキシル基またはその塩類を生成しうる基を含有する高分子化合物、多価アミン類、多価アルコール類、アミノアルコール類、多価イソシアネート類および多価ハロヒドリン類よりなる化合物群より選ばれた1種または2種以上の化合物を用い、反応せしめて得る重金属捕集剤に関するものである。ここに得られる反応生成物は一部架橋構造を有しており、樹脂のもつ親水性のために、水中では膨潤するが溶解することなく形態を保持し、重金属捕集に有效地に働く

のである。

本発明において用いられるカルボキシル基またはその塩類、あるいはカルボキシル基またはその塩類を生成しうる基を含有する高分子化合物としては以下のようないわゆる高分子化合物として以下のようなものが挙げうる。

(1) アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、フマル酸およびそのモノエステル類、マレイン酸およびそのモノエステル類、シトラコン酸およびそのモノエステル類、メサコン酸およびそのモノエステル類などの1または1以上のカルボキシル基を含む單體よりなる單一高分子化合物およびこれらの單體と共重合しうる不飽和單體、例えばステレン、ステレン誘導体、アルケン類、シクロヘキセン、ビニルハライド、飽和カルボン酸のビニルおよびアリルエステル類、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、ビニルおよびアリルアルキルエーテル、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、との2元または多元共高分子、

例えばステレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、アクリル酸メチルエステル、およびメタアクリル酸メチルエステルのうち1種または1種以上の單體とアクリル酸およびメタアクリル酸のうちの1種または1種以上の單體との共高分子等が挙げられる。ここで示したエステル類とは炭素数1~8のアルキル、アリル、アラルキル、シクロアルキル基を含むアルコール類とのエステルである。

(2) 加水分解またはアルカリ鰹化することによりカルボキシル基またはその塩類に変換できる官能基を含む單體、例えば無水マレイン酸、無水シトロコン酸、無水イタコン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、などの單體よりなる單一高分子化合物およびこれらの單體と共重合しうる不飽和單體、例えばステレン、ステレン誘導体、アルケン類、シクロヘキセン、ビニルハライド、

シーオレフィン類例えば直鎖状または分岐状の炭素数2~8を有するもの、すなわちエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテンなど、との2元または多元共高分子、例えばステレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリルニトリル、メチルビニルエーテル、イソブテン、のうち1種または1種以上の單體と、無水マレイン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチルのうちの1種または1種以上の單體との共高分子、またはアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチルのうちの1種または1種以上の單體と無水マレイン酸、アクリルアミドおよびアクリロニトリルのうちの1種または1種以上の共高分子、とくに好みしいものとしてステレン-無水マレイン酸共高分子、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共高分子、シーオレフィン-無水

マレイン酸共重合体等が挙げられる。ここで示したエステル類とは(1)で示したものと同じである。

(3) 反応性の官能基を側鎖にもつ高分子にエステル化、カルボキシル化またはアセタール化などの反応によりカルボキシル基を導入した重合体、例えば荷物エステル化ポリビニルアルコール、カルボキシメチルエーテル化ポリビニルアルコール、グリオキザール導アセタール化ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルローズなどが挙げられる。

ここに(1)～(3)に示したカルボキシル基を有する重合体のうちで隣接せる炭素原子にカルボキシル基の結合したもの、例えば無水マレイン酸の共重合を用いたものはイオン交換能が優れており、とくにイソブテンと無水マレイン酸共重合体はその性能とともに、工業的にも入手しやすい点有利に利用しうるものである。

本発明において用いられるこれらカルボキシル基またはその塩類、あるいはカルボキシル基またはその塩類を生成しうる基を含有する重合体中に含まれるカルボキシル基の必要存在量は、水溶接

として用いる場合に水に溶解するためと、最終に得られる電金属捕集剤の性能、とくにイオン交換容量が、その用途に十分適合するためには下限値の存在することが認められる。しかし、重合体の化学的および物理的構造、使用される用途によりその下限値が異なつていて、一概に規定することは困難であるが、最終に得られる重合体中にはカルボキシル基を側鎖にもつ重合体が少なくとも10質量%存在することが必要である。またこれらの重合体を電金属捕集剤として使用するに必要な機械的強度を付与するためには分子量(数平均)として少なくとも1,000の高分子物質となつていることが必要である。

また本発明において使用する架橋剤として働く化合物は、カルボキシル基を有するポリマーと反応しうる官能基を同一分子内に2ヶ以上有する化合物であり、このような化合物として水溶基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基またはハロヒドリン基を有する多官能性化合物が挙げられる。

⑥ 可溶性のエポキシ化合物

エポキシ基を2ヶ以上含む、可溶性の、好みしくは水溶性の化合物であるが、そのような化合物として、グリセリンジグリシジルエーテル、エチレンジコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンジコールジグリシジルエーテルなどのグリコール類のグリシジルエーテル化物、カルボキシル基を分子中に2ヶ以上含む化合物のポリグリシジルエステル化物などが挙げられる。これら可溶性のエポキシ化合物は必ずしも完全に可溶性のもののみを意味するのではなく、部分的に可溶性であつて、前記のカルボキシル基を有するポリマーと反応し架橋反応しうるものであつてもよいのである。

⑦ 多価アミン類

カルボキシル基と反応しうるアミノ基を2ヶ以上含む、可溶性の、好みしくは水溶性の化合物であるが、そのような化合物として、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリ

アミン、トリエチレンテトロミン、テトラエチレンベンタミン、ヘキサエチレンヘプタミン、1,3-ジアミノ-2-ハイドロキシプロパン、2,2-ジハイドロキメチル-1,3-ジアミノプロパン、ジアミノシクロヘキサン、のような低分子量多価アミン類や、第1級、第2級、第3級および第4級アンモニウム塩など有するポリエチレンimin、第4級化ポリエチレンimin共重合体、ポリビニルベンジルトリアルキルアンモニウムクロライド、第4級化ポリジエチルアミノエチルメタクリレート、第4級化ステレンジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、ポリジエチルアミノエチルメタクリレート、ポリアミノエチルメタクリレート、酢酸ビニルジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、ポリビニルビリジン、ポリ-2-ビニル-1-アルキルビリジニウムプロマイド、カゼインなどの高分子物質、および反応性の官能基を有する高分子物質にエステル化、アセタール化などの反応によりアミノ基を導入した物質、例えばジエチルアミノエチル化ポリアク

リル酸エステル、 α -オレフィン-無水マレイン酸共重合体のジエチルアミノエチル化物、ポリ(メタ)アクリル酸エステルのヒドラジンヒドロートによる反応生成物、アミノアセタール化ポリビニルアルコール、アミン変性デンプンなどがある。

（Ⅳ）多価アルコール類

カルボキシル基と反応しうる水酸基を2ヶ以上含む、可溶性の、好みしくは水溶性の化合物であるが、そのような化合物として、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、イソブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ビナコール、ジエタノールアミンなどのグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ベンチトール、ラムニトール、ヘキシトール、トリエタノールアミンなどの多価ア

ルコール類、水酸基を有する不飽和化合物、例えはアリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、多価アルコールのモノアリルエーテル、アクリルアミドまたはメタアクリルアミドのN-メチロール化物などの單独重合体またはイソブレン、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、酢酸ビニル、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、等から選ばれた共重合可能な1種または2種以上の不飽和单量体と水酸基を有する不飽和化合物との共重合体、またはポリビニルアルコール系重合体などがある。

（Ⅴ）アミノアルコール類

カルボキシル基と反応しうる水酸基とアミノ基をそれぞれ1ヶづつ含む、可溶性の、好みしくは水溶性の化合物であるが、そのような化合物として、モノエタノールアミン、3-アミノプロピルアルコール、4-アミノブチルアルコール、3-

アミノブチルアルコール、6-アミノヘキシルアルコール、エチレングリコール-モノ(2-アミノエチル)エーテル、ジエチレングリコール-モノ(2-アミノエチル)エーテル、トリエチレングリコール-モノ(2-アミノエチル)エーテルなどがある。

（Ⅵ）多価イソシアネート類

カルボキシル基と反応しうる多価イソシアネートとしては、イソシアネート基を少なくとも2ヶ含む化合物または熱の作用によりイソシアネート基を遊離する化合物を意味する。好みしい化合物としてはヘキサメチレンジイソシアネート、キシリジンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート、メチレンビスフェニールジイソシアネート、ビスフェニールエーテルジイソシアネートなどのイソシアネート化合物およびこれらイソシアネート化合物と活性な水素を有する化合物との反応物(以下アダクトという)などである。活性な水素を有する化合物としては水酸基、アミノ基など有するものが挙げられる。好みしいアダクト

としてはプロピレングリコール、エタノール、エタノールアミン、グリセリン、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクタンジイソシアネートなどのアルコール類、アミン類などとイソシアネート化合物とのアダクトがあるが、とくにトリメチロールプロパンとトルイジンジイソシアネートの付加物が好みしい。

イソシアネート基の活性が大きい場合、水を媒として反応させる場合に先に水と反応しその活性が失なわれることになり、逆にイソシアネート基の活性が低過ぎる場合は目的とする反応生成物の硬化が十分に起らないのでイソシアネート基としては適度の活性を有していることが必要である。

（Ⅶ）多価ハロヒドリン類

分子中に近接する水酸基とハロゲン基を2組またはそれ以上有する多価ハロヒドリン化合物であつて、エポキシ化合物を作成する際の前駆物質となるものである。そのような化合物として、グリセリン-1,3-ジ(3-クロル-2-ハイドロキシプロピル)エーテル、グリセリン-1,2,3-ト

リ(3-クロル-2-ハイドロキシプロピル)エーテル、エチレングリコール-ジ(3-クロル-2-ハイドロキシプロピル)エーテル、ポリエチレングリコール-ジ(3-クロル-2-ハイドロキシプロピル)エーテル、ベンタエリスリトール-テトラ(3-クロル-2-ハイドロキシプロピル)エーテル等が挙げられる。

ここに(1)～(6)に示した架橋剤として働く物質としてとくに好ましいのは水溶性のエガキシ化合物とポリエチレンイミンである。

本発明の方法により重金属捕集剤を作成するには(1)～(3)に示したカルボキシル基またはその塩類、あるいはカルボキシル基またはその塩類を生成しうる基を含有する重合体の1種または2種以上のもの(以下A化合物とする)を、(1)～(6)に示した化合物群より選ばれた1種または2種以上の化合物(以下B化合物とする)を用いて反応せしめるのである。このA、B、2種類の化合物を反応させることによっては種々な方法が考えられる。例えばA化合物を水あるいは塩基性の化合物を含む水に

溶解し、この溶液にB化合物の水溶液または水に可溶な有機溶媒に溶解した溶液を添加し、成型した後加熱等によつて反応を完結せしめるか、該A、B化合物の混合液を加熱反応せしめた後成型するかである。またA、B両化合物を反応させるに際して水を用いることなく、両化合物を溶解しないしは分散せしめうる溶媒を用いて反応せしめることも可能である。その他A化合物を溶媒を用いるかまたは用いることなく成型し、その後B化合物と接触せしめて反応させることも可能である。

このようにA化合物を水系溶媒に溶解せしめる場合、水に難溶性であれば水に可溶な有機溶媒併用するか、または塩基性物質例えは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニヤ、あるいはメチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミンなどの有機アミン類等を添加して溶解し使用するのが好ましい。

いま本発明の方法を実施する代表的な例を示すと、水溶性のA化合物と水溶性のB化合物を同時に溶解して得られる混合水溶液を手紙、布、不織

布等へ含浸せしめて乾燥し膜状とするか、または相体に吸着させて粒状物とするか、またはシート状として熟処理し、粉碎して粉末状にするか、A、B両化合物の反応生成物を取り出し、押出機により押出し、熟処理後ペレット状に成形することによって目的とする重金属捕集剤を得ることが可能である。またA化合物をフィルム状、フィラメント状、粉末状、発泡体状等に成形した後A化合物の非溶媒であり、かつB化合物の溶媒となりうる溶媒を用いて反応せしめ、目的とする重金属捕集剤を得ることも可能である。

本発明の方法によりA、B両化合物を反応させた場合、B化合物の添加量としてA化合物の2～50重量%の範囲で添加される。2重量%より少ない量を用いると反応生成物の架橋度が少なくななり、重金属捕集剤として十分な性能を發揮することができず、また50重量%より多く添加すれば架橋度が大となり膨潤度が低下するとともに重金属捕集のためのイオン交換容量、イオン交換速度の低下が見られるので好ましくない。

本発明の方法により得られる重金属捕集剤の特色の1つは水中における膨潤性の大きいことである。このような膨潤性はA、B両化合物の化学構造とともに、得られる反応生成物の架橋密度によつて大きく影響を受ける。捕集剤が膨潤しうることは液の浸透が容易になるため重金属の除去が容易に実施しうることになる。このために重金属捕集剤としては水中における膨潤率(容積)が50～500%であるのが好ましい。膨潤率が50%以下であればイオン交換速度が小さく、本発明の目的とする効果が得難く、また膨潤率が500%以上になると重金属捕集剤としての取扱いが困難となるので好ましくない。このような条件を満足しうるものであれば処理すべき水溶液(または排水)中の重金属を容易に0.1 ppm以下にすることが可能であり、従来用いられてきたイオン交換樹脂とその作用効果の異なるところである。

本発明の方法によつて得られる重金属捕集剤のうちA化合物として隣接したカルボキシル基を有する重合体、例えはマレイン酸、フマル酸を共

重合させた重合体を用いて得たものはとくに重金属の捕集力が勝れていて重金属捕集剤として有効に利用しうるものである。

本発明の方法により得られる重金属捕集剤の利用方法は種々考えられるが、例えば貯水池やピット等排水の流入出のないところでは単に投入しておくだけでよく、排水が移動している場合は金網で堰を作り、捕集槽の流出を防止する方法を講ずればよく、またイオン交換樹脂と同様カラムに充填して使用するか、膜状にして沪過フィルター機形式で使用することも可能であり、操作も簡単で短時間に処理することができ、処理費用も安い特色を有するものである。捕集された重金属類はキレート化合物として安定に結合しているので、そのままでは金属が再放出し、二次的な公害を起すことはない。しかし、本発明の重金属捕集剤は無機物の存在下で吸着金属を溶出せしめることができるので、賦活再生し、再利用しうるとともに、重金属の回収も容易に行なうことができるものである。

る重合体として用いる場合も同様に行なつた。即ち、ポリアクリル酸（分子量 130,000）300 g を水 420 L に溶解した後、25% のアンモニア水 280 mL を加えて中和した。この溶液に上記のポリエチレンイミンをポリアクリル酸に対し 1.5 倍量 % 加えた。後の操作はイソブテン-無水マレイン酸共重合体と同様に行ない重金属捕集用の樹脂を得た（樹脂 I とする）。この樹脂の膨潤率は 250%、水に対する溶水量は 0% であつた。

この二種の樹脂を使用し銅イオン 102 ppm と 13.3 ppm、pH 5.0 の 2 種類の液について連続的に 1 L/hr の流速で送液しながら振動床方式により各時間毎に流出液の残留銅イオン濃度を原子吸光光度計により測定しその結果を表 1 に示す。なおこの液の滞留時間は 4 時間である。

つぎに実施例によつて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

実施例 1

カルボキシル基をもつ重合体として、イソブテン-無水マレイン酸の共重合物（端クラレ製イソバーン-10、無水マレイン酸含有率 5.0 モル%、分子量 164,000）を使用した。

この共重合物 400 g に濃度 220 g/L のアンモニア水 400 mL 入れ全量を水で 1 L として、温度 90°C で擣拌溶解する。この液に対し架橋剤としてポリエチレンイミン（日本触媒工業製 P-1000 純度 30%）をイソブテン-無水マレイン酸共重合物に対して 1.5 倍量 % 加え 80 分間よく擣拌混合し、フィルム状に流延した後風乾する。この風乾物を 100°C、4 時間熟処理したものを粉碎して重金属捕集用の樹脂とした（樹脂 II とする）。この樹脂の膨潤率は 200%、水に対する溶水量は 0% であつた。

またポリアクリル酸、カルボキシル基を有す

表 1
連続式による流出液の銅イオン残留濃度

銅イオン初濃度	102 ppm		13.3 ppm		
	浴 比		1 : 1000	1 : 500	
時間	5 時間目	樹脂 I	樹脂 II	樹脂 I	樹脂 II
		0.04 ppm	0.08 ppm	0.10 ppm	0.16 ppm
		0.04	0.05	0.09	0.16
		0.03	0.05	0.07	0.13
		0.03	0.06	0.06	0.10
		0.02	0.05	0.04	0.10
		0.02	0.07	0.05	0.10
		0.02	0.10	0.04	0.12
		0.02	0.15	0.04	0.18

以上の結果からみられるように絶えず新しい銅イオン原液が送液されているのにもかかわらず流出液の残留銅イオン濃度は極微量排出されているだけで大部分の銅イオンは樹脂に吸着され、イオン交換速度の早さを示す好結果が得られている。

また無水マレイン酸共重合体とポリアクリル酸よりなる再樹脂の吸着速度、交換容量はともに無水マレイン酸共重合体の方が大きく、隣接したカ

ルボキシル基を有する重合体の方が重金属の捕集力がすぐれていることがわかる。

実験例 2

イソブチニ-無水マレイン酸の共重合物（特に
フレイクインパンー 1.0、無水マレイン酸含有率
5.0 モル%、分子量 164,000）100 g に濃度 220
% のアンモニア水 4.0 mL 入れ水を加えて全量を
1 L とし温度 90 °C の水浴中で数時間攪拌溶解す
る。

この溶液に架橋剤として水溶性エポキシ樹脂
(長瀬産業機製 NER-010A) をイソブチニ-無水
マレイン酸共重合物に対し 2.0 質量% 加え十分混
合したのち、直径 120 mm、厚さ 1 mm の戸紙に含浸
させ、過剰に付着した液を軽くしぶり取り 80 °C
の熱風乾燥機中で 2 時間熱処理をおこなつた。この
フィルターを使用して各有害金属イオンのイオ
ン濃度 100 ppm の液の pH 5.0 ~ 5.2 戸過速度 0.65
mL/hr 戸過面積 0.3 m² のフィルター 1 枚でイオン交
換速度を測定した。上記条件で測定した結果を表
- 2 に示す。

5.0 モル%、分子量 150,000 の 154 g に対する水
化ナトリウム 5.6 g と水を 360 mL 加えて 90 °C の
水浴中で攪拌溶解する。この溶液に架橋剤として
水溶性エポキシ樹脂（長瀬産業機製 NER-010A）
を共重合物に対し 2.0 質量% 加え得て混合し押出
器により押出しペレット状とした。このペレットを
100 °C で 1.0 時間熱処理後重金属捕集剤とした。

*この時の共重合反応に使用した R-BB の組成は
プロパン 0.21 %、プロピレン 1.4 %、イソブタン
2.5 %、カーブタン 11.7 %、1-ブテン 25.0 %、
イソブテン 43.2 %、トランス 2-ブテン 9.5 %、
シス 2-ブテン 5.6 %

このペレット状の樹脂を使用してカラム方式に
より樹脂量 5.0 g、この樹脂の膨潤容積 300 mL を
充填塔内径 2.6 cm のものに充填し銅イオンの原液
濃度 100 ppm、pH 5.0 の溶液を送液量を変えて流
し破過時間を測定した。

なお排液の銅イオン濃度 0.05 ppm 以上を破過と
みなした。

上記条件で測定した結果を表 - 3 に示す。

表 - 2
各金属イオンの戸過量とイオン交換量の関係 (meq/g)

金属名 金属イ オン戸過量	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
10	0.20	0.45	0.20	0.10	0.10	0.10
30	0.70	0.85	0.80	0.40	0.20	0.80
100	1.5	1.5	2.0	1.0	0.50	1.50
200	2.3	1.9	2.7	1.6	1.0	2.0
400	2.7	2.5	3.2	2.4	1.7	2.5
600	2.8	2.8	3.6	2.8	2.3	2.8
800	2.8	3.0	3.8	3.1	2.8	2.9
1000	2.9	3.1	4.0	3.3	3.2	3.0

以上の結果からみられるように、どの金属に対
しても交換能力があることがわかる。また交換能
力はこれが限界ではなく金属イオン溶液の戸過量
をふやすことによつて吸着は進みイオン交換量は
大きくなり 5 ~ 6 meq/g になる。

実験例 3

リターンー B-B* と無水マレイン酸との共重合反
応で得られた共重合物（無水マレイン酸含有率

表 - 3

銅イオン濃度 100 ppm 溶液の送液量と破過時間

点	送液量	S V	破過時間	破過までの戸過量	破過までのイオン交換量
1	100 mL/hr	0.33	272 時間	27 L	3.44 meq/g
2	710	24	28	19	3.08
3	1600	5.0	12	18	2.90

この結果破過に至るまでの排出液の銅イオン濃
度はほとんどゼロの状態で交換速度は早くまたこ
の間のイオン交換量も大きい。

実験例 4

エチレン-無水マレイン酸共重合物にアンモニ
アガスを吹き込みアンモニア変性した共重合物
(分子量 65,000、窒素含有量 2.2 質量%) 200 g
に対し水を加えて全量 500 g として溶解した。

この溶液に架橋剤としてポリエチレンイミン
(日本触媒工業機製、P-1200) を共重合物に対
し 1.5 質量% 添加しよく攪拌混合した後造粒機で
造粒し 100 °C、24 時間熱処理したものをバッチ
式で各金属イオンについて、濃度 1 ppm、pH 5.0

～5.1、浴比1:1000で浸漬時間2時間後の残留金属イオン濃度を測定した。

表 - 4

2時間浸漬後の排液濃度 (ppm)

金属イオン	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Mn ²⁺	Cr ⁶⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺
排液濃度	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01

以上の結果からもみられるように、どの金属イオンに対してもかなりの効果があり2時間以上浸漬すると各金属イオンの排液残留イオン濃度はゼロになる。

実験例 5

アクリル酸樹脂 (分子量100,000) 濃度3.0%水溶液をアンモニア水でpH7まで中和した後架橋剤としてトルイジンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物をポリアクリル酸に対し3.0重量%および粗体として珪藻土を5.0重量%加えよく混合した後造粒機により造粒し130℃、8時間熱処理後重金属捕集剤とした。この樹脂を

使用して各金属イオン濃度1000 ppm、pH3.6～4.0の溶液に浴比1:300で4.8時間浸漬しイオン交換容量を測定した。

表 - 5

各金属イオンのイオン交換容量 (meq/g)

金属イオン	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cr ⁶⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺
イオン交換容量	3.0	2.6	2.4	2.3	2.0	1.9	2.5

珪藻土を粗体として使用しているのにもかかわらず良い結果が得られる。

実験例 6

ステレン-無水マレイン酸共重合物 (分子量200,000、無水マレイン酸含有率4.8モル%) 200ダに対し25%のアンモニア水81ダを加え水を加えて全量を910ダとし搅拌溶解する。

この溶液に対し架橋剤としてポリビニルアルコール1.0%溶液をステレン-無水マレイン酸共重合物に対し1.5%添加しよく搅拌混合した後フィルム状に流延し風乾する。

この風乾物を130℃、4時間熱処理後粉碎して重金属捕集剤とした。

この樹脂を使用しバッチ式で各金属イオン濃度1.0 ppm、pH5.0～5.1、浴比1:500、浸漬時間5時間の条件で樹脂を浸漬した後の残留金属イオン濃度を測定した結果を表-6に示す。

表 - 6

1.0 ppm 溶液における各金属イオンの残留濃度 (ppm)

金属イオン	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cr ⁶⁺	Hg ²⁺
残留イオン濃度	0.05	0.06	0.05	0.08	0.04	0.09	0.08

以上の結果からみられるように各金属に対して効果があることがわかる。

実験例 7

イソブテン-無水マレイン酸共重合物 (糊クリレ酸イソバーン-1.0) 154ダ、23%の水酸化ナトリウム水溶液300ダを混合して加熱溶解して均一な溶液にした。この溶液に架橋剤としてグリセリンジエピクロルヒドリン化物4.0ダを添加し上

く混合搅拌した後フィルム状に流延し風乾した。この風乾物を100℃、4時間熱処理することにより架橋反応を完了した。反応後フィルムを粉末状にして後生成した塩化ナトリウム、少量の未反応物を水洗して除いた。

この樹脂を使用し、銅イオン濃度1.0 ppm、pH5.0、浴比1:500、浸漬時間5時間後の残留金属イオンの濃度は0.08 ppmであった。また銅イオン濃度1000 ppm、pH5.0の溶液に浴比1:300で2.4時間浸漬し、イオン交換容量を測定したところ2.8 (meq/g) であった。

実験例 8

イソブテン-無水マレイン酸共重合物 (糊クリレ酸イソバーン-1.0) 154ダを1とのオートクレーブへ入れ密封した後、搅拌しながらアンモニアをガス状で徐々に圧入した。生成した反応物は冷水に易溶性であるが、イソプロピルアルコールには不溶性の粉末になつた。

架橋剤としてのエポキシ樹脂 (長瀬産業物質NER-010A) 4.0ダを、イソプロピルアルコール

300 ℓに溶解した。この溶液へ上記反応物 100 ℓを添加して、スラリー状で攪拌しながら 4 時間還元加熱した。反応後、戻して後未反応のエポキシ樹脂、イソブロピルアルコールを水洗によつて除去した。この得られた樹脂の水に対する膨潤率は 250 % であつた。この樹脂を使用し、亜鉛イオン濃度 1.0 ppm、pH 5.0、浴比 1 : 500、浸漬時間 5 時間後の残留金属イオンの濃度は 0.02 ppm であつた。

特許出願人 株式会社 フラッシュ
代理人 弁理士 本多 勲

5. 添付書類の目録

(1) 副 本	1 通
(2) 明 細 書	1 通
(3) 委 任 状	1 通

6. 前記以外の発明者

クラシキ シ サカズ
倉敷市酒添 1625
ミヤ 宮崎 弘年

クラシキ シ オオクチ
倉敷市大内 1202-6
セリ 森谷 周治